



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification: H05B 33/12, H05B 33/02	A1	(11) International Publication Number: WO 00/72637 (43) International Publication Date: 30 November 2000 (30.11.2000)
(21) International Application Number: PCT/JP99/02731 (22) International Filing Date: 25 May 1999 (25.05.1999) (60) Parent Application or Grant TDK CORPORATION [/]; O. ARAL, Michio [/]; O. YAMAMOTO, Hiroshi [/]; O. ISHII, Yoichi ; O.	Published	
<p>(54) Title: ORGANIC EL COLOR DISPLAY (54) Titre: AFFICHAGE COULEUR ELECTROLUMINESCENT, ORGANIQUE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A low-cost reliable organic EL color display that is easy to manufacture. The organic EL color display comprises a substrate, on which are formed a fluorescent conversion layer and/or a color filter containing fluorescent material, an organic layer, a barrier layer, and an organic EL structure in that order. The organic layer is formed of a thermosetting or ultraviolet-setting resin, and the barrier layer contains silicon oxide.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention porte sur un affichage couleur électroluminescent fiable, de faible coût et facile à fabriquer. Cet affichage EL comprend un substrat sur lequel sont formés successivement une couche de conversion fluorescente et/ou un matériau fluorescent renfermant un filtre couleur, une couche organique, une couche barrière et une structure EL organique. La couche organique est constituée d'une résine thermodurcissable et prenant sous l'effet des ultraviolets, la couche barrière renfermant du silicium.</p>		

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2000 年 11 月 30 日 (30.11.2000)

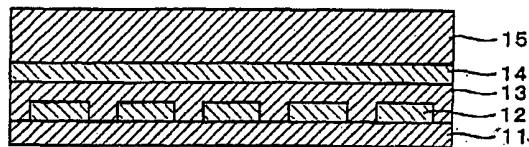
PCT

(10) 国際公開番号
WO 00/72637 A1

- (51) 国際特許分類⁶: H05B 33/12, 33/02 一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP99/02731
- (22) 国際出願日: 1999 年 5 月 25 日 (25.05.1999)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: ティーディーケイ株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 荒井三千男 (ARAI, Michio), 山本 洋 (YAMAMOTO, Hiroshi); 〒103-8272 東京都中央区日本橋
- (74) 代理人: 弁理士 石井陽一 (ISHII, Yoichi); 〒113-0034 東京都文京区湯島3丁目23番1号 天神弥栄興産ビル3階 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORGANIC EL COLOR DISPLAY

(54) 発明の名称: 有機 EL カラーディスプレイ



(57) Abstract: A low-cost reliable organic EL color display that is easy to manufacture. The organic EL color display comprises a substrate, on which are formed a fluorescent conversion layer and/or a color filter containing fluorescent material, an organic layer, a barrier layer, and an organic EL structure in that order. The organic layer is formed of a thermosetting or ultraviolet-setting resin, and the barrier layer contains silicon oxide.

[続葉有]

WO 00/72637 A1



(57) 要約:

本発明は、信頼性が高く、製造が容易で、しかも低コストの有機ELカラーディスプレイを提供することを目的とし、この目的を達成するために、基板上に、蛍光性物質を含む蛍光変換層および／またはカラーフィルター層と、有機層と、バリアー層と、有機EL構造体とを順次有し、前記有機層が熱硬化型樹脂または紫外線硬化型樹脂であり、前記バリアー層が酸化ケイ素を含有している構成の有機ELカラーディスプレイとした。

Description

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

明 細 書

有機ELカラーディスプレイ

5 技術分野

本発明は、有機化合物を用いた有機EL発光素子（以下、有機EL素子ともいう）を有するディスプレイに関し、さらに詳細には、カラーディスプレイに関する。

10 背景技術

近年、有機EL素子が盛んに研究されている。これは、錫ドープ酸化インジウム（ITO）などのホール注入電極上に、トリフェニルジアミンなどのホール輸送材料を成膜し、さらにアルミキノリノール錯体（Alq3）などの蛍光物質を発光層として積層し、さらにMgなどの仕事関数の小さな金属電極（電子注入電極）を形成した基本構成を有する素子で、10V前後の電圧で数100から数10,000 cd/m²と極めて高い輝度が得られることで注目されている。

ところで、このような有機EL素子を用いたディスプレイとして、種々の応用例が考えられるが、中でもカラーディスプレイへの応用は重要な課題である。発光体をカラーディスプレイとして応用する場合、例えば、発光体自体の発光色を変化させるか、あるいは、蛍光材料で構成された蛍光変換層および／またはカラーフィルター層を用いて青、緑、赤の3元色を得るといった手法が一般的である。

発光体自体の発光色を変化させる試みとしては、例えば SID 96 DIGEST・18 5 14.2: Novel Transparent Organic Electroluminescent Devices G.Gu, V.BBulovic, P.E.Burrows, S.RForrest, M.E.Tompsonに記載されたカラー発光素子が知られている。しかし、ここに記載されているカラー発光素子（heterostructure organic I

light emitting devices) は、R、G、B各々に対応した発光層 (Red ETL, Green ETL, Blue ETL) を有する多層構造であり、各発光層毎に陰電極と陽電極とを用意しなければならない。そのため、構造が複雑になり、製造コストも高くなるという問題がある。また、各色の寿命が異なるため、使用に従い色バランスが崩れてくるといふ不都合もある。

一方、単一の発光層と、蛍光材料で構成された蛍光変換層および/またはカラーフィルター層とを組み合わせるカラーディスプレイとする方法は、単独の有機EL素子のみで構成できるため、構成が単純で安価であるばかりか、蛍光変換層および/またはカラーフィルター層をパターン形成することによりフルカラー化できる点で優れた方式といえる。しかし、有機EL構造体上に所定のパターンで蛍光変換層および/またはカラーフィルター層を設けることは、パターンニング技術や有機EL構造体へのダメージ等の点から極めて困難である。また、基板上に蛍光変換層および/またはカラーフィルター層をパターン形成し、その上に有機EL構造体を積層すると、段差ができていたので、断切れ (膜の不連続部分) が生じ、配線が繋がれなくて電流が流れないために、有機EL素子として機能しなくなってしまうという問題があった。

発明の開示

本発明の目的は、信頼性が高く、製造が容易で、しかも低コストの有機ELカラーディスプレイを提供することである。

上記目的は下記の本発明により達成される。

(1) 基板上に、蛍光性物質を含む蛍光変換層および/またはカラーフィルター層と、有機層と、バリアー層と、有機EL構造体とを順次有し、

前記有機層が熱硬化型樹脂または紫外線硬化型樹脂であり、

前記バリアー層が酸化ケイ素を含有している有機ELカラーディスプレイ。

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

- (2) 前記バリアー層の平均表面粗さ (Ra) が 2 ~ 50 nm である上記
(1) の有機 EL カラーディスプレイ。
- (3) 前記バリアー層は、表面がプラズマ処理されている上記 (1) または
(2) の有機 EL カラーディスプレイ。
- (4) 前記有機層がアクリル樹脂である上記 (1) ~ (3) のいずれかの有
機 EL カラーディスプレイ。
- (5) 前記バリアー層の波長 632 nm における屈折率が 1.40 ~ 1.5
5である上記 (1) ~ (4) のいずれかの有機 EL カラーディスプレイ。
- (6) 前記酸化ケイ素が SiO_x ($x = 1.8 \sim 2.2$) である上記 (1)
10 ~ (5) のいずれかの有機 EL カラーディスプレイ。
- (7) 前記酸化ケイ素が SiO_x ($x = 1.5 \sim 1.9$) であって、さらに
炭素、窒素のいずれか 1 種以上を C, N 換算で総計 2.0 at% 以下含有する上記
25 (1) ~ (5) のいずれかの有機 EL カラーディスプレイ。
- (8) 前記バリアー層の発光光の透過率が 80 % 以上である上記 (1) ~
15 (7) のいずれかの有機 EL カラーディスプレイ。
- (9) 前記バリアー層がスパッタ法で成膜されたものである上記 (1) ~
35 (8) のいずれかの有機 EL カラーディスプレイ。

図面の簡単な説明

20 図 1 は、本発明の有機 EL カラーディスプレイの構成例を示す概略断面図であ
る。

45 図 2 は、本発明の有機 EL 構造体の構成例を示す概略断面図である。

発明を実施するための最良の形態

25 以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

55

本発明の有機ELカラーディスプレイは、基板上に、蛍光性物質を含む蛍光変換層および／またはカラーフィルター層と、有機層と、バリアー層と、有機EL構造体とを順次有する。前記有機層は熱硬化型樹脂または紫外線硬化型樹脂であり、前記バリアー層は酸化ケイ素 SiO_2 を含有している。

基板とその上の蛍光変換層および／またはカラーフィルター層とを有機層で覆い、平坦化することで、その上に有機EL構造体を積層しても断切れが生じることがなくなり、信頼性の高い有機ELカラーディスプレイを容易に製造できる。

しかしながら、有機層に有機EL構造体を直接積層すると、特に有機EL構造体の積層時や駆動時の熱により、有機層の成分が揮発し、それが有機EL構造体の

各構成材料に悪影響を及ぼし、ダークスポットと称する非発光領域が生じたり、所定の品位の発光が維持できなくなってしまう。そこで、 SiO_2 を含有するバリアー層を有機層と有機EL構造体との間に積層することにより、有機層成分の有機EL構造体への拡散を防止して、素子の劣化を防ぐ。また、有機EL素子は水分に非常に弱い、バリアー層は有機EL構造体を外気や水分等からも保護し、素子の保存性、耐久性を向上させる。

有機層は熱硬化型樹脂または紫外線硬化型樹脂であり、熱硬化型樹脂が硬化の際の熱によって有機層表面がより平坦化されるので好ましい。中でも、アクリル樹脂が特に好ましい。樹脂は一種を用いても、二種以上を併用してもかまわない。

有機層は、通常、基板、蛍光変換層および／またはカラーフィルター層上に塗布し、熱硬化または紫外線硬化して成膜する。通常の熱硬化型樹脂の硬化温度は $140 \sim 180^\circ\text{C}$ 程度である。紫外線硬化型樹脂の場合、通常、積算光量が $1000 \sim 10000 \text{ mJ}$ となるようにUV光を照射する。

また、有機層の発光光の透過率が90%以上であることが好ましい。透過率が低くなると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度が得られなくなる傾向がある。

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

また、有機層上面と基板との距離は、本発明の効果が得られれば特に制限されない。

バリアー層の632 nmにおける屈折率は1.40～1.55、好ましくは1.44～1.48である。屈折率がこれより高いと、有機層中の成分に対するバリアー性がなくなってしまう。低いと、水分等に対するバリアー性がなくなってしまう。

バリアー層は、 SiO_2 以外に、不可避不純物として、N、C、Ar等を0.5 wt%以下含有していてもよい。

SiO_2 のxは1.8～2.2、特に1.90～2.05であることが好ましい。xがバリアー層全体の平均値としてこのような値であれば、xの値は厚さ方向に勾配をもっているもよい。

また、 SiO_2 のxが1.5～1.9であって、炭素および/または窒素を、それぞれC、N換算で好ましくは20 at%以下、より好ましくは3～15 at%含有していてもよい。C、Nを前記範囲で含有することにより、膜密度が向上する。C、Nの含有量が前記範囲を超えると膜の応力が増大する。xの値は厚さ方向に勾配をもっているもよい。なお、炭素および窒素を含有する場合の含有量は、上記範囲であることが好ましい。

バリアー層表面の平均表面粗さ(Ra)は、2～50 nmが好ましい。また、最大表面粗さ(Rmax)は、10～50 nmが好ましい。バリアー層表面で膜の平坦性が悪くなると、電流リークやダークスポットが発生する要因となる。そのため、適当な成膜条件を選び、異常粒成長を抑え、ホール注入電極に接する界面の平均表面粗さ(Ra)、最大表面粗さ(Rmax)を上記範囲内にすることが好ましい。

バリアー層を構成する材料の論理密度、つまり膜密度は、好ましくは85%以上、特に90%以上である。その上限としては、100%が理想的であるが、9

5

10

8%程度である。膜密度を前記範囲の値とすることにより、有機層からの脱ガス等を遮断し、シュリンク率の悪化を防止できる。

15

また、バリアー層の発光光の透過率が80%以上であることが好ましい。透過率が低くなると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度が得られなくなる傾向がある。

20

また、バリアー層の膜厚は、前記の範囲内であれば特に制限されないが、好ましくは5~100nm、より好ましくは5~50nm、特に10~30nmである。

25

バリアー層を形成する場合、予め有機層表面をプラズマ処理し、表面を粗しておくといよい。表面が適当に粗れた有機層上にバリアー層を形成することにより、アンカー効果が働き、有機層とバリアー層との密着性が向上し、バリアー層の効果をより一層高めることができる。

30

プラズマ処理の条件としては、投入電力：RF500Wで、Ar：O₂（O₂：100~10%）を導入して、30秒~5分間処理するようにすればよい。

プラズマ処理は、プラズマアッシング装置、スパッタ装置などにより行うことができる。

35

このSiO₂を含有する膜は、プラズマCVD法等によっても成膜できるが、スパッタ法で成膜することが好ましい。上述のような膜を形成するためには、特にRF電源を用いた高周波スパッタ法が好ましい。プラズマCVD法では、反応ガスによって水素が膜中に混入する可能性が高く、それによって水分に対するバリアー性が劣化してしまうことがある。

40

45

スパッタ法を用いて成膜する場合、スパッタガスには、通常のスバッタ装置に使用される不活性ガスが使用できる。中でも、Ar、Kr、Xeのいずれか、あるいは、これらの少なくとも1種以上のガスを含む混合ガスを用いることが好ましい。

50

Ar、Kr、Xeは不活性ガスであり、かつ、比較的原子量が大きいため、好

55

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

ましい。Ar、Kr、Xeガスを用いることにより、スパッタされた原子が基板まで到達する途中、上記ガスと衝突を繰り返し、運動エネルギーを減少させて、基板に到着する。このことにより、粒成長が抑制され、膜表面がよりスムーズになる。

5 スパッタガスにAr、Kr、Xeのいずれかを主スパッタガスとして用いる場合、基板ターゲット間距離の積は20～60Pa・cm、特に30～50Pa・cmの範囲が好ましい。この条件であればいずれのスパッタガスを用いても好ましい結果を得ることができるが、特にArを用いることが好ましい。

スパッタ法としては、RFスパッタ法を用いることが好ましい。RFスパッタ装置の電力は10～100W/cm²の範囲が好ましい。周波数は13.56MHzが好ましい。成膜レートは5～50nm/分の範囲が好ましい。成膜中の圧力は0.1～1Paの範囲が好ましい。

本発明の有機ELカラーディスプレイの構成例を図1に示す。図1に示される有機ELカラーディスプレイは、基板1.1上に、蛍光性物質を含む蛍光変換層および/またはカラーフィルター層1.2と、有機層1.3と、バリヤー層1.4と、有機EL構造体1.5とを順次有する。蛍光変換層および/またはカラーフィルター層は、必要に応じて、二層以上であってもよい。

本発明の有機ELカラーディスプレイは、発光した光を蛍光変換層および/またはカラーフィルター層を通して基板側から取り出すので、基板材料としては、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料を用いる。

有機EL構造体は、通常、発光色が青緑色で、波長帯域の極大波長は400～550nm程度である。なお、発光ピークは2つ以上であってもかまわない。

本発明の有機ELカラーディスプレイは、緑および青色発光部は、青緑色発光の有機EL構造体と、緑色透過層または青色透過層との組み合わせにより得られる。赤色発光部は、青緑色発光の有機EL構造体と、この有機EL構造体の青緑

発光を赤色に近い波長に変換する蛍光変換層と、赤色透過層との組み合わせにより得ることができる。つまり、青緑色発光で不足する赤色方向の波長の光を蛍光変換フィルターで補うことにより、単一発光色の発光層のみで、カラーディスプレイを得ることができる。

5 青色透過層と、緑色透過層と、赤色透過層とにはカラーフィルターを用いることが好ましい。カラーフィルター層には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いればよいが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。このときカットする光は、緑の場合560nm以上の波長の光および480nm以下の波長の光であり、青の場合490nm以上の波長の光であり、赤の場合580nm以下の波長の光である。このようなカラーフィルターを用いて、NTSC標準、あるいは現行のCRTの色度座標に調整することが好ましい。このような色度座標は、一般的な色度座標測定器、例えばトプコン社製のBM-7、SR-1等を用いて測定できる。カラーフィルター層の厚さは0.5〜20 μ m程度とすればよい。

また、誘導体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしてもよい。

本発明の蛍光変換層は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換層中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものである。組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いればよく、EL発光波長域に吸収が強いことが好ましい。具体的には、蛍光スペクトルの発光極大波長 λ_{\max} が580〜630nmである蛍光物質が好ましい。実際には、レーザー用色素などが適しており、ローダミン系化合物、ペリレン系化合物、シアニン系化合物、フタロシアニン系化合物(サブフタロシアニン等も含む)、ナフトロイミ

5

10

ド系化合物、縮合環炭化水素系化合物、縮合複素環系化合物、スチリル系化合物等を用いればよい。

15

バインダーは、基本的には蛍光を消光しないような材料を選べばよく、フォトリソグラフィ、印刷等で微細なパターンニングができるようなものが好ましい。また、陽電極であるITO、IZOの成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

20

光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくてもよい。光吸収材料は、蛍光材料の蛍光を消光しないような材料を選べばよい。

25

このような蛍光変換フィルター層を用いることによって、CIE色度座標において好ましいx、y値が得られる。また、蛍光変換フィルター層の厚さは0.5～20μm程度とすればよい。

30

次に、本発明の有機ELカラーディスプレイを構成する有機EL構造体について説明する。有機EL構造体は、図1に示したように、バリアー層上に積層される。その構成の一例を図2に示す。図2に示される有機EL構造体は、透明電極である陽電極21、ホール注入層22、ホール輸送層23、発光層24、電子注入輸送層25、陰電極26を順次有する。

35

40

本発明の有機EL構造体は、図示例に限らず、種々の構成とすることができ、例えば、電子注入・輸送層を省略し、あるいは発光層と一体としたり、ホール注入輸送層と発光層とを混合してもよい。

45

陰電極および陽電極は蒸着法やスパッタ法等により、発光層等の有機物層は真空蒸着等により成膜することができる。これらの膜は、それぞれ、必要に応じてマスク蒸着、または、膜形成後にエッチングするなどの方法でパターンニングでき、これによって、所望の発光パターンを得ることができる。

50

陰電極の構成材料としては、電子注入を効果的に行うために、低仕事関数の物

55

質として、例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、In、Sn、Zn、Zr等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む2成分、3成分の合金系を用いることが好ましい。合金系としては、例えばAg・Mg (Ag: 1~20at%)、Al・Li (Li: 0.3~14at%)、In・Mg (Mg: 50~80at%)、Al・Ca (Ca: 5~20at%) 等が好ましい。

また、陰電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとするべく、0.1nm以上、好ましくは1nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常、膜厚は100~500nm程度とすればよい。

電極成膜後に、陰電極の構成材料成分の酸化物、窒化物あるいは炭化物の1種以上、あるいは/およびAl等の金属材料、SiO_x等の無機材料、テフロン等の有機材料等を用いた保護膜を形成してもよい。この保護膜は、透明でも不透明であってもよい。水分や酸素、あるいは有機溶媒の進入を防止するため、保護膜の厚さは50~1200nm程度とする。保護膜の形成方法については特に限定するものではなく、蒸着等でもよいが、スパッタ法で成膜すれば陰電極との連続成膜が可能である。このような保護膜を設けることにより、陰電極の酸化等がさらに防止され、有機EL素子を長期間安定に駆動することができる。

さらに、素子の有機層や電極の酸化を防ぐために素子上に封止層を形成することが好ましい。封止層は、湿気の侵入を防ぐために市販の低吸湿性の光硬化性接着剤、エポキシ系接着剤、シリコン系接着剤、架橋エチレン酢酸ビニル共重合体接着剤シート等の接着性樹脂層を用いて、ガラス板等の封止板を接着し密封する。ガラス板以外にも金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

次に、本発明の有機EL構造体に設けられる有機物層について述べる。

発光層は、ホール（正孔）および電子の注入機能、それらの輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には電子-ホー

ル両キャリアーに対して、安定で、かつ蛍光強度の強い化合物を用いることが好ましい。

ホール注入層は、陽電極からのホールの注入を容易にする機能を有し、ホール輸送層は、ホールを輸送する機能および電子を妨げる機能を有し、電荷注入層、電荷輸送層とも称される。

電子注入輸送層は、発光層に用いる化合物の電子注入輸送機能がさほど高くないときなどに設けられ、陰電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を輸送する機能およびホールを妨げる機能を有する。

ホール注入層、ホール輸送層および電子注入輸送層は、発光層へ注入されるホールや電子を増大・閉じ込めさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

なお、電子注入輸送層は、注入機能を持つ層と輸送機能を持つ層とに別個に設けてもよい。

発光層の厚さ、ホール注入層とホール輸送層とを併せた厚さおよび電子注入輸送層の厚さは特に限定されず、形成方法によっても異なるが、通常、5～100 nm程度とすることが好ましい。

ホール注入層、ホール輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度もしくは1/10～10倍程度とすればよい。ホール注入層、ホール輸送層の厚さ、および、電子注入層と電子輸送層とを分ける場合のそれぞれの厚さは、注入層は1 nm以上、輸送層は20 nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で100 nm程度、輸送層で100 nm程度である。このような膜厚については注入輸送層を2層設けるときも同じである。

また、組み合わせる発光層や電子注入輸送層やホール注入輸送層のキャリア移動度やキャリア密度（イオン化ポテンシャル・電子親和力により決まる）を考慮

しながら、膜厚をコントロールすることで、再結合領域・発光領域を自由に設計
することが可能であり、発光色の設計や、両電極の干渉効果による発光輝度・発
光スペクトルの制御や、発光の空間分布の制御を可能にできる。

本発明の有機EL素子の発光層には、発光機能を有する化合物である蛍光性物
質を含有させる。この蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692
号公報等に記載されているようなトリス(8-キノリノラト)アルミニウム〔A
lq3〕等の金属錯体色素、特開平6-110569号公報(フェニルアントラ
セン誘導体)、同6-114456号公報(テトラアリアルエテン誘導体)、特
開平6-100857号公報、同特開平2-247278号公報等に記載されて
いるような青緑色発光材料が挙げられる。その他、これに加え、あるいは単体で、
キナグリドン、クマリン、ルブレン、スチリル系色素、その他テトラフェニルプ
タジェン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等
を用いることもできる。発光層は電子注入輸送層を兼ねたものであってもよく、
このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが
好ましい。発光層の形成には、これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

また、必要に応じて設けられる電子注入輸送層には、トリス(8-キノリノラ
ト)アルミニウム等の有機金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、
ビリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジ
フェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。

上述のように、電子注入輸送層は発光層を兼ね備えたものであってもよく、こ
のような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好
ましい。電子注入輸送層の形成も発光層と同様に蒸着等によればよい。

なお、電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて設ける場合は、
電子注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることがで
きる。このとき、陰電極側から電子親和力の値の大きい化合物の層の順に積層す

ることが好ましい。このような積層順については電子注入輸送層を2層以上設ける
ときも同様である。

また、ホール注入層・ホール輸送層には、例えば、特開昭63-295695
号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-
234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174
号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開
平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有
機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリールベンジシン化合物（テ
トラアリールジアミンないしテトラフェニルジアミン：TPD）、芳香族三級ア
ミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾ
ール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等であ
る。これらの化合物は2種以上を併用してもよく、併用するときは別層にして積
層したり、混合したりすればよい。

ホール輸送層とホール注入層は、上記の化合物のなかから好ましい組合せを選
択して用いることができる。このとき、陽電極（ITO等）側からイオン化ポテ
ンシャルの小さい化合物の層の順に積層することが好ましい。また、陽電極表面
には薄膜性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような積層順につい
ては、ホール注入輸送層を2層以上設けるとときも同様である。このような積層順に
することによって、駆動電圧が低下し、電流リークの発生やダークスポットの発
生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているので1
～10nm程度の薄い膜も、均一かつピンホールフリーとすることができるため、
ホール注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可視部に吸収をもつような化合
物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。
ホール注入層・ホール輸送層も、発光層等と同様に上記の化合物を蒸着すればよ
い。

本発明において、陽電極として用いられる透明電極は、好ましくは発光した光の透過率が80%以上となるように陽電極の材料および厚さを決定することが好ましい。具体的には、例えば、錫ドープ酸化インジウム（ITO）、亜鉛ドープ酸化インジウム（IZO）、ZnO、SnO₂、In₂O₃などを陽電極に用いることが好ましい。また、陽電極の厚さは10～500nm程度とすることが好ましい。素子の信頼性を向上させるために駆動電圧が低いことが必要であるが、好ましいものとして、10～30Ω/□（膜厚50～300nm）のITOが挙げられる。実際に使用する場合には、ITO等の陽電極界面での反射による干渉効果が、光取り出し効率や色純度を十分に満足するように、電極の膜厚や光学定数を設定すればよい。

ホール注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.1μm以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.1μmを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

真空蒸着の条件は特に限定されないが、10⁻⁴Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.01～1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの成長・発生を抑えたりすることができる。

これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

本発明の有機EL構造体は、通常、直流駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動またはパルス駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、5～20V

程度とされる。

実施例

次に実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。

＜実施例 1＞

コーニング社製 7059 ガラス基板上に、青色透過層と、緑色透過層と、赤色透過層として、富士ハント社製のカラーフィルターで、カット光が緑は 560 nm 以上の波長の光および 480 nm 以下の波長の光、青は 490 nm 以上の波長の光、赤は 580 nm 以下の波長の光であるものを用い、蛍光変換層として、蛍光スペクトルの発光極大波長 λ_{\max} が 610 nm、半値幅が 70 nm である、BASF 社製のルモーゲンと富士ハント社製の CT-1 とを混合したものを用いて、パターン形成した。

その上に、アクリル樹脂を 5 μ m の厚さに塗布し、150℃に加熱して熱硬化し、有機層を形成した。

次に、ターゲットに SiO₂ を用い、RF スパッタ法で、バリヤー層を、成膜速度 10 nm/min で、30 nm の厚さに成膜した。このときのスパッタガスは Ar 100 sccm で、成膜中の圧力は 0.5 Pa とした。また、温度は室温で、投入電力は周波数 13.56 MHz で 500 W、基板・ターゲット間は 5 cm であった。成膜したバリヤー層の組成は SiO₂ であつた。バリヤー層の波長 632 nm における屈折率は 1.45、膜密度は 88% であった。

次いで、成膜されたバリヤー層の表面をプラズマクリーニング処理した。このときの条件として、

投入電力：2 kW (RF：13.56 MHz)

圧力：125 Pa

O₂：500 SCCM

5

He : 500 SCCM

10

基板温度 : 30°C

処理時間 : 0.5 ~ 10分

とした。

15

5 次に、ITO透明電極（ホール注入電極）を膜厚85nmで64ドット×7ラインの画素（一画素当たり100×100 μ m）を構成するよう成膜、パターニングした。そして、パターニングされたホール注入電極が形成された基板を、
20 中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。その後、UV/O₃洗浄を行った。

25

10 次いで、基板を成膜室に移動し、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を1×10⁻⁴Pa以下まで減圧した。そして、4,4',4"-トリス（-N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（m-MT DATA）を蒸着速度0.2nm/secで40nmの厚さに蒸着し、ホール注入層とした。

30

15 次に、減圧状態を保ったまま、N,N'-ジフェニル-N,N'-m-トリル-4,4'-ジアミノ-1,1'-ビフェニル（以下、TPD）を蒸着速度0.2nm/secで35nmの厚さに蒸着し、ホール輸送層とした。

35

次に、減圧を保ったまま、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（以下、

40

A1q3）を蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着して、電子注入輸送・発光層とした。これら有機層の全体の厚みは130nmであった。

20

45 次いで、このEL素子基板を真空蒸着装置からスパッタ装置に移し、Ag・Mgをターゲットとして、DCスパッタ法により、陰電極を成膜速度10nm/minで、150nmの厚さに成膜した。このときのスパッタガスにはArを用い、ガス圧は1Paとした。また、投入電力は100W、基板・ターゲット間は8cmであった。
50
25

55

さらに、減圧を保ったまま、Alターゲットを用いたDCスパッタ法により、
スパッタ圧力0.3 PaにてAl保護層を200 nmの厚さに成膜した。このとき、
スパッタガスにはArを用い、投入電力は500 W、ターゲットの大きさは4イ
ンチ径、基板とターゲットの距離は90 mmとした。

このようにして作製した有機ELカラーディスプレイに直流電圧を印加し、1
0 mA/cm²の一定電流密度で連続駆動させた。有機EL構造体は、8.5 V、4
50 cd/cm²の緑色（発光極大波長 λ_{\max} = 460 nm）の発光が確認できた。青
色発光部は、輝度171 cd/cm²で、色座標が $x = 0.129$, $y = 0.10$
5、緑色発光部は、輝度310 cd/cm²で、色座標が $x = 0.340$, $y = 0.$
625、赤色発光部は、輝度75 cd/cm²で、色座標が $x = 0.649$, $y =$
0.338の発光色が得られた。

次いで、この有機ELカラーディスプレイを、大気中、温度85℃で100時
間保存した後、10 mA/cm²の一定電流密度で駆動させ、非発光面積の拡大を測
定した。結果を表1に示す。画素は100×100 μ mであり、縮小した発光
部分の一边と元々の画素の一边との間隔で非発光部の拡大を示す。

表1

試料No.	SiO _x x	屈折率 n	非発光部(発光部分と画素との間隔) (μ m)
本発明1	2.01	1.45	<5
本発明2	1.95	1.47	<5
比較例1	—	—	発光せず
比較例2	2.23	1.38	30

<実施例2>

バリアー層の組成がSiO_{1.95}、波長632 nmにおける屈折率が1.47に

した他は、実施例 1 と同様にして有機 EL カラーディスプレイを得、実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 1 に示す。

<実施例 3>

実施例 1 において、形成する画素の大きさを $300 \times 300 \mu\text{m}$ とし、バリエーション層の形成条件を変えて、基板温度 150°C として膜密度を 8.7% としたものと、比較サンプルとして、基板温度を室温 (30°C) として膜密度を 7.5% としたものを作製した。

得られた有機 EL 素子を実施例 1 と同様にして保存前後での発光面積の大きさを測定してシュリンク率を求めた。このとき、保存時間を 85°C 、 100 時間とした。

その結果、本発明サンプルのシュリンク率は、 3% であったのに対し、比較サンプルのシュリンク率は 6.0% となっていた。

<実施例 4>

実施例 1 において、バリエーション層を成膜する際の条件を、 $\text{O}_2 + \text{He}$ から、 $\text{Ar} + \text{N}_2$ とし、 $\text{Ar} : 200 \text{ SCCM}$ 、 $\text{N}_2 : 5 \sim 20 \text{ SCCM}$ とし、それ以外は実施例 1 と同様にして、バリエーション層を得た。得られたバリエーション層の膜密度は 9.2% であった。

さらに実施例 1 と同様にしてカラーディスプレイを作製し、シュリンク率について評価したところ、 3% 以下と良好な値を示した。

<実施例 5>

実施例 1 において、バリエーション層を成膜する際の条件を、 $\text{O}_2 + \text{He}$ から、 $\text{Ar} + \text{CH}_4$ とし、 $\text{Ar} : 200 \text{ SCCM}$ 、 $\text{CH}_4 : 5 \sim 20 \text{ SCCM}$ とし、それ以外は実施例 1 と同様にして、バリエーション層を得た。得られたバリエーション層の膜密度は 9.2% であった。

さらに実施例 1 と同様にしてカラーディスプレイを作製し、シュリンク率につ

いて評価したところ、3%以下と良好な値を示した。

<比較例1>

バリアー層を成膜しなかった他は、実施例1と同様にして有機ELカラーディスプレイを得、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

<比較例2>

バリアー層の組成が SiO_2 、波長632nmにおける屈折率が1.38にした他は、実施例1と同様にして有機ELカラーディスプレイを得、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

表1から明らかなように、本発明の有機ELカラーディスプレイは、非発光面積が比較例のものよりも小さく、保存性、信頼性に優れていることがわかる。

<比較例3>

実施例1において、バリアー層を形成する前にプラズマ処理をしないサンプルを作製した。

得られたサンプルについて、実施例1と同様にして保存前後での発光面積の大きさを測定してシュリンク率を求めた。

その結果、得られたサンプルはバリアー層と電極との密着性の低下により、部分的に膜剥がれ、クラックが見られ、85℃、100時間の保存条件で殆どシュリンクしてしまった。

20 効果

以上のように、本発明により、信頼性が高く、製造が容易で、しかも低コストの有機ELカラーディスプレイを提供できる。

Claims

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

請求の範囲

1. 基板上に、蛍光性物質を含む蛍光変換層および／またはカラーフィルタ
層と、有機層と、バリアー層と、有機EL構造体とを順次有し、

5 前記有機層が熱硬化型樹脂または紫外線硬化型樹脂であり、
前記バリアー層が酸化ケイ素を含有している有機ELカラーディスプレイ。

2. 前記バリアー層の平均表面粗さ(Ra)が2～50nmである請求の範
囲第1項の有機ELカラーディスプレイ。

3. 前記バリアー層は、表面がプラズマ処理されている請求の範囲第1項ま
10 たは第2項の有機ELカラーディスプレイ。

4. 前記有機層がアクリル樹脂である請求の範囲第1項～第3項のいずれか
25 の有機ELカラーディスプレイ。

5. 前記バリアー層の波長632nmにおける屈折率が1.40～1.55
30 である請求の範囲第1項～第4項のいずれかの有機ELカラーディスプレイ。

15 6. 前記酸化ケイ素がSiO_x(x=1.8～2.2)である請求の範囲第
35 1項～第5項のいずれかの有機ELカラーディスプレイ。

7. 前記酸化ケイ素がSiO_x(x=1.5～1.9)であって、さらに炭
40 素、窒素のいずれか1種以上をC、N換算で総計20at%以下含有する請求の範
囲第1項～第5項のいずれかの有機ELカラーディスプレイ。

20 8. 前記バリアー層の発光光の透過率が80%以上である請求の範囲第1項
45 ～第7項のいずれかの有機ELカラーディスプレイ。

9. 前記バリアー層がスパッタ法で成膜されたものである請求の範囲第1項
50 ～第8項のいずれかの有機ELカラーディスプレイ。

1/1

FIG. 1

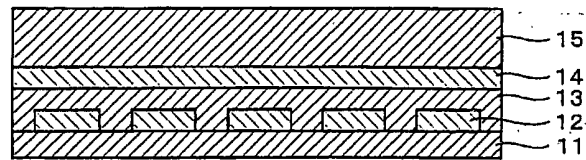
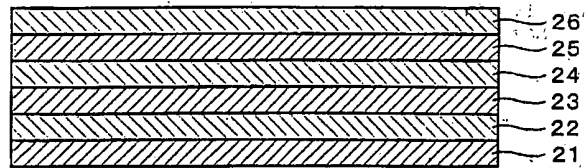


FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02731

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁶ H05B33/12, H05B33/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁶ H05B33/00-33/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-279394, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 22 October, 1996 (22. 10. 96), Column 1, lines 1 to 47 ; column 22, line 34 to column 30, line 37 ; column 35, line 47 to column 36, line 19 ; Fig. 4 & WO, 96/25020, A1 & EP, 809420, A1	1, 5-6, 8-9 2, 4 3, 7
Y	JP, 11-121164, A (Fuji Electric Co., Ltd.), 30 April, 1999 (30. 04. 99), Column 1, lines 1 to 48 ; column 5, line 2 to column 6, line 43 ; Figs. 2, 3 & GB, 2330454, A	4
Y	JP, 10-144469, A (Mitsubishi Chemical Corp.), 29 May, 1998 (29. 05. 98), Column 4, lines 9 to 26 ; column 11, line 40 to column 12, line 1 (Family: none)	2
A	JP, 11-126689, A (TDK Corp.), 11 May, 1999 (11. 05. 99), Column 3, lines 28 to 37 (Family: none)	3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 August, 1999 (16. 08. 99)

Date of mailing of the international search report
31 August, 1999 (31. 08. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02731

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 7-142168, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 2 June, 1995 (02. 06. 95), Full text (Family: none)	3
EY	JP, 11-195487, A (TDK Corp.), 21 July, 1999 (21. 07. 99), Column 1, line 1 to column 4, line 20 (Family: none)	2, 5-9

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/02731

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ H05B 33/12, H05B 33/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ H05B 33/00-33/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1999年

日本国登録実用新案公報 1994-1999年

日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 8-279394, A (出光興産株式会社) 22. 10月. 1996 (22.10.96) 第1欄1行-47行, 第22欄34行-第30欄37行, 第35欄47行-第36欄19 行, 第4図 &WO, 96/25020, A1 &EP, 809420, A1	1, 5-6, 8-9 2, 4 3, 7
Y	J P, 11-121164, A (富士電機株式会社) 30. 4月. 1999 (30.04.99) 第1欄1行-48行, 第5欄2行-第6欄43行, 第2-3図 &GB, 2330454, A	4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 08. 99

国際調査報告の発送日

31.08.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

今関 雅子

3X

9529

電話番号 03-3581-1101 内線 3372

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 10-144469, A (三菱化学株式会社) 29. 5月. 1998 (29.05.98) 第4欄9行-26行, 第11欄40行-第12欄1行 (ファミリーなし)	2
A	JP, 11-126689, A (ティーディーケイ株式会社) 11. 5月. 1999 (11.05.99) 第3欄28行-37行 (ファミリーない)	3
A	JP, 7-142168, A (松下電器産業株式会社) 2. 6月. 1995 (02.06.95) 全文 (ファミリーなし)	3
EY	JP, 11-195487, A (ティーディーケイ株式会社) 21. 7月. 1999 (21.07.99) 第1欄1行-第4欄20行 (ファミリーなし)	2, 5-9